Beitrag zur Chemie des Glutakondialdehyds und seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der naturwissenschaftlichen Fakultät

der Johann-Wolfgang Goethe Universität

zu Frankfurt am Main.

Kennziffer D 3o

vorgelegt von

Karlheinz Rink

aus Hanau am Main.

1954.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Durch Aufspaltung des Pyridinringes mit Chlorsulfonsäureäthylester bzw. Schwefeltrioxyd und Alkali wird Glutakondialdehyd-Natrium gewonnen. Die Versuche zeigten, dass die klassische Strukturformel dieser Verbindung mit zwei Doppelbindungen ihrem wahren Verhalten nicht entspricht.

Diese lassen sich weder durch Hydrierung noch durch Dien-Synthese eindeutig nachweisen.

Durch Ozonabbau gelang es, die Polymethinkette des Glutakondialdehyds aufzubrechen und Glyoxal als Chinoxalin zu fassen.

Vom Zincke-Aldehyd, dem Alkalispaltprodukt des 2,4-Dinitro-Phenyl-Pyridiniumchlorids, wurden mit Thiosemicarbazid, o- und p-Phenylendiamin und Hydrazin einige Derivate hergestellt.

Versuche, in der König'schen Polymethinfarbstoff-Synthese aus Pyridin, Bromcyan und einem aromatischen primären Amin das Bromcyan durch eine andere Verbindung zu ersetzen, waren ohne Erfolg.

Eine Reihe von phenylsubstituierten Polymethinfarbstoffen wurde mit konz. Salzsäure unter Abspaltung von aromatischem Amin zu phenylsubstituierten Phenylpyridiniumsalzen umgewandelt. Bei der Alkalieinwirkung zeigte sich ein deutlicher Einfluss der am Phenylkern stehenden Substituenten auf die Geschwindigkeit der Spaltung.

Die Alkalispaltprodukte sind als Analoga des Zincke-Aldehyds aufzufassen. Bei dem am leichtesten spaltbaren Pikrylpyridinimmchlorid geht die Spaltung jedoch unter Bildung von Pikramid und Glutakon dialdehyd-Natrium weiter.

Versuche, verschiedene Pyridinaldehyde mit Bromcyan bzw. 2,4-Dinitrochlorbenzol und nachfolgender Einwirkung von aromatischen primären Aminen aufzuspalten, schlugen fehl.

Es wurde gefunden, dass sich das aus Furfurol und Diacetyl zugängliche 1,6-Difuryl-hexadien-1,5-dion-3,4- mit Alkali und Anilinchlorhydrat zu einem tiefdunklen Polymethinfarbstoff aufspalten lässt; unter gleichen Bedingungen ist auch Furil zu einem Derivat des Glutakondialdehyds spaltbar.

Das aus Furfurol und Malondinitril leicht zugängliche Furfuralmalondinitril lässt sich mit Anilin oder Toluidin, ebenso auch bei Zusatz von Bromcyan oder Salzsäure zu intensiv gefärbten Farbstoffen noch unbekannter Struktur aufspalten.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1927 wurde ich in Hanau geboren. Nach 4 Grundschuljahren trat ich 1937 in die Brüder-Grimm-Schule, eine Oberschule für Jungen, in Hanau ein. 1944 zum Wehrdienst eingezogen, ging ich von der Schule ab. Die Reifeprüfung legte ich 1947 als Abschluss eines Sonderlehrganges für Kriegsteilnehmer ab. Mein Chemiestudium begann ich im Sommer-Semester 1947 an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Bereits im nächsten Semester wechselte ich zur Universität Frankfurt. Im Februar 1950 legte ich die Vordiplom-Prüfung ab. Nach dem organischen Praktikum begann ich meine Diplom-Arbeit über das Thema Phenylpyridiniumsalze und Polymethinfarbstoffe unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Horner. Das Thema wurde nach der Diplom-Prüfung im Juli 1952 als Doktorarbeit fortgesetzt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. L. Horner, danke ich an dieser Stelle nochmals für die Überlassung des Themas und sein Interesse, das er jederzeit meiner Arbeit entgegenbrachte.

1. Referent : Herr Prof. Dr. L. Horner
2. Referent : Herr Prof. Dr. Th. Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung : 24. Mai 1954.

54/22 V